

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛЬДА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

*Т.Б.Бижигитов, Н.Н.Сирота*

Обнаружена новая модификация льда – лед XII, граница существования которой проходит при высоких давлениях между 1200 – 2150 МПа и при температурах ниже 90 – 120 К, соответственно.

В настоящей работе были изучены фазовые переходы модификации льда VI, VIII и др. в обнаруженную при этом более плотную модификацию – лед XII. Измерения изменения объема испытуемого образца льда проводились при изобарическом охлаждении и нагреве в области температур от 90 – 250 К при давлениях от 200 МПа до 2150 МПа через каждые 200 – 300 МПа и при изотермическом повышении и снижении давления в интервале 300 МПа – 3000 МПа при температурах от 90 до 250 К через 20 К.

До настоящего времени в работах <sup>1-9</sup>, в которых были установлены основные контуры фазовой диаграммы льда, включая <sup>10</sup>, в которой была открыта модификация XI, исследованная нами область температур и давлений оставалась практически неизученной.

Измерения изменения удельного объема исследуемых образцов льда из дважды дистиллированной воды проводились в камере высокого давления по схеме цилиндр-поршень. Камера охлаждалась жидким азотом. Температура контролировалась с помощью термопары, помещенной непосредственно в изготовленную из фторопласта ячейку с испытуемым образцом льда. Градуировка давления осуществлялась по изменению удельного электрического сопротивления проволочек марганца, олова и галлия, а также по опорным точкам фазовой диаграммы льда. В начале и в конце каждого опыта производилась градуировка и определялось давление по изменению электросопротивления указанных проволочек, помещенных в измерительную ячейку с исследуемым льдом.

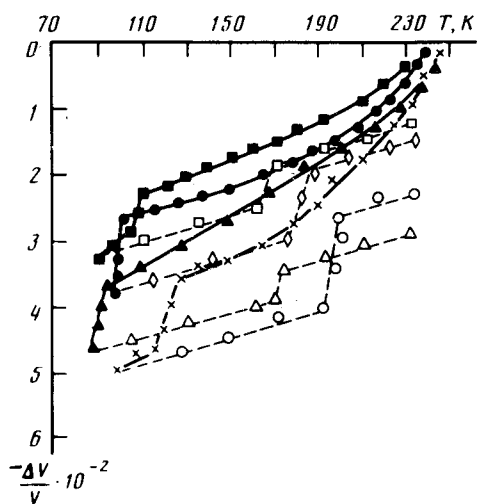


Рис. 1

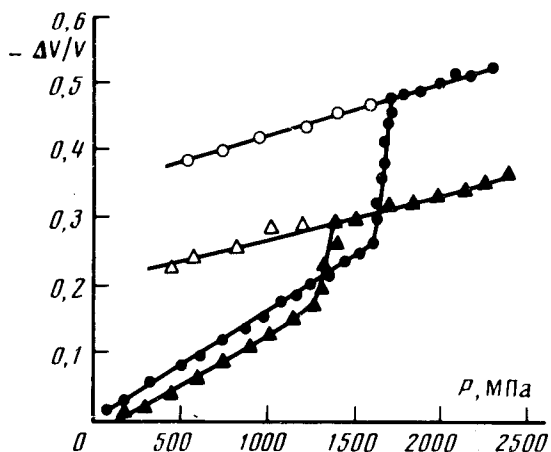


Рис. 2

Рис. 1. Изобары относительного изменения объема испытуемого образца льда при охлаждении при давлении 1200 МПа — +, 1700 МПа — ●, 1400 МПа — ▲, 2150 МПа — ■ и при нагреве ○, ◇, △, □, соответственно

Рис. 2. Изотермы относительного изменения объема при повышении давления при температуре 90 К — ▲, 106 К — ●, и при понижении давления 90 К — △, 106 К — ○

На рис. 1 приведены изобары относительного изменения объема испытуемого образца льда в области температур 90 — 250 К, главным образом при охлаждении и при нагреве, а на рис. 2 изотерма относительного изменения объема при температурах 90 К и 106 К при повышении давления до 2500 МПа (25 кб) и последующего его снижения до 300 МПа (3 кб).

Как видно из приведенных рисунков, при охлаждении при постоянном давлении образец льда претерпевает фазовый переход первого рода, сопровождающийся значительным изменением объема, при котором возникает низкотемпературная модификация льда высокого давления — лед XII. При давлении 1200 МПа и 1700 МПа (12 кб, 17 кб) переход льда VI в лед XII происходит при 90 К и 110 К и при этом изменение удельного объема составляет 20 — 25%.

При давлениях 1400 МПа и 2150 МПа (14 кб, 21,5 кб) образование льда XII происходит при температурах соответственно 100 К и 120 К и изменение удельного объема составляет 25 — 30%.

При изотермическом сжатии при 90 К и 106 К охлажденного льда до указанной температуры при небольшом давлении, наблюдается фазовый переход льда  $1h \rightarrow XII$  при давлении 1200 МПа и 1600 МПа (12 кб, 16 кб), соответственно, сопровождающийся уменьшением объема на 30 — 35% по отношению к исходному. При этих температурах при снижении давления обратное превращение XII  $\rightarrow 1h$  не наблюдалось; модификация льда XII сохранялась при полном снятии давления (аналогичный эффект "закалки" при температурах ниже 80 К ранее наблюдался для модификации льда VI, VIII).

Проведенные эксперименты свидетельствуют о переходе исходных модификаций льда VI, льда VIII, а также льда  $1h$  в новую, существенно более плотную модификацию в лед XII.

Область существования льда XII на фазовой диаграмме льда при охлаждении лежит ниже линии, проходящей между точками 90 К при 1200 МПа (12 кб), 120 К при 2150 МПа (21,5 кб). Впервые проведенные эксперименты по исследованию влияния и изменения температуры при постоянных значениях давления на фазовый переход льда позволили четко выявить появление новой плотной модификации льда (льда XII).

#### Литература

1. *Tammann G.* Ann. Phys., 1900, 2, 1.
2. *Bridgman P.W.* Proc. Amer. Acad. Arts. Sci., 1912, 47, 441.
3. *Bridgman P.W.* J. Chem. Phys., 1935, 3, 597.
4. *Whalley E., Heath I.B., Davidson D.W.* J. Chem. Phys., 1966, 45, 3976; 1968, 48, 2362.
5. *Hobbs P.V.* Ice physics Oxford clarendon press, 1974.
6. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л., Гидрометеоиздат, 1975.
7. *Lin-gun-Liu.* Earth and Planetary. Sci. Lett., 1982, 61, 359.
8. *Walafen G.E., Abebe M.* J. Chem. Phys., 1982, 777, № 4.
9. *Polian A., Grimsditch M.* Phys. Rev., 1984, 52, 1312.
10. *Suga Hiroshi.* "Котай Буцури" (яп.). Solid State Phys., 1985, 20, 125.

Московский  
гидромелиоративный институт

Поступила в редакцию  
13 мая 1986 г.